

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83810491.7

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 85/24**
C 07 C 87/50

(22) Anmeldetag: 24.10.83

(30) Priorität: 25.10.82 CH 6188/82
14.03.83 CH 1368/83

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.84 Patentblatt 84/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: **ELPROCHINE AG**
Hochstrasse 28
CH-8044 Zürich(CH)

(72) Erfinder: **Biller, Efim**
Hochstrasse 28
CH-8044 Zürich(CH)

(64) Verfahren zur Herstellung von Methylenbrücken aufweisenden Polyarylaminen.

(57) Die Herstellung von Gemischen aus Methyldianilin und oligomeren Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen aus Anilin und Formaldehyd in Anwesenheit von Säurekatalysatoren mit steuerbarem Gehalt an Isomeren in Zweikern und an Methyldianilin in Gesamtgemisch und/oder reduzierter Säurekatalysatormenge erfolgt durch Aufteilung der Umsetzung in mindestens zwei Ströme: der eine katalytisch, der andere nicht-katalytisch, die anschliessend gegebenenfalls nach Zwischenumlagerung und gegebenenfalls nach weiterer Formaldehyd-Zugabe gemeinsam in einer oder mehreren Stufen zu gewünschten Produkten umgelagert werden.

ELPROCHINE AG, Zürich, Schweiz

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METHYLENBRÜCKEN AUFWEISENDEN
POLYARYLAMINEN

- Die Herstellung von Polyaminen der Diamino-diarylmethan-Reihe durch Kondensation von aromatischen Aminen mit Formaldehyd in Gegenwart von sauren Katalysatoren ist bekannt und liefert je nach Verfahrensweise ein unterschiedlich zusammengesetztes
- 5 Produkt. So erhält man bei der Kondensation in Gegenwart von schwach sauren oder Spuren von stark sauren Katalysatoren Polyamingemisch mit hohem Anteil an 2,4'-Diamino-diarylmethanen, während Polyamine mit hohem Anteil an 4,4'-Diamino-diarylmethanen und gleichzeitig geringem Gehalt an 2,4'-Iso-
- 10 meren nur in Gegenwart von grösseren Mengen stark saurer Katalysatoren hergestellt werden können. Für den letzten Fall am besten geeignet sind starke Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure (DOS 1 518 406; DOS 2 045 834; US P 3 367 969).
- 15 Der Vorteil der hohen Selektivität der stark sauren Mineralsäuren für die Bildung von 4,4'-Isomeren muss jedoch nach den bekannten Methoden des Standes der Technik mit dem Verlust des Katalysators erkauft werden, da dieser nach Beendigung der Reaktion durch aufwendige Neutralisation mit Basen aus
- 20 dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss. Da eine sinnvolle Verwertung der Neutralisationssalze nicht möglich ist, bereiten diese beträchtliche Umweltprobleme.

- Die Methylenbrücken aufweisenden Polyamine werden bei der
- 25 Herstellung von Isocyanaten gebraucht. Die Isocyanate wiederum werden zur Herstellung von verschiedenen Polyurethanen, Polyisocyanaten und anderen zelligen und nichtzelligen Polymerisaten, die von Polyisocyanaten ableitbar sind, gebraucht.

Die Eigenschaften obiger Isocyanate sind von der Zusammensetzung der Isomeren in monomerem Methyldianilin (MDA) sowie oligomeren Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen (PMPPA) in anilinfreiem Polyamin-Gemisch abhängig.

5

Da die Marktanforderungen nicht gleichbleibend sind, ist es erwünscht, in einer Anlage Polyamin-Gemische herzustellen, die dem Bedarf angepasst werden können.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus MDA und PMPPA mit steuerbarem Gehalt an 2,4'-MDA in Zweikern und steuerbarem Gehalt an MDA im Gesamt-Gemisch und/oder reduzierter Säurekatalysatormenge, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man
15 die Umsetzung der Ausgangsstoffe auf verschiedene Weise durchführt, indem man

a) einen Teil Formaldehyd und Anilin in Anwesenheit von gegebenenfalls gesamtem Säurekatalysator zu saurem Kondensat,
20 im wesentlichen bestehend aus Aminobenzylanilin und/oder Methyldianilin und oligomerem Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen umsetzt;

b) das restliche Anilin und Teil oder das gesamte restliche
25 Formaldehyd entweder nicht katalytisch zu sogenanntem Vorkondensatz umsetzt, gegebenenfalls das Formaldehyd und Reaktionswasser abtrennt und gegebenenfalls mit dem Rest des Säurekatalysators, einen Teil oder das gesamte saure Kondensat zum Zwischenkondensat umlagert oder katalytisch
30 direkt zum Zwischenkondensat in Anwesenheit von schwachen Säuren, Kohlensäure, sauren Ionenaustauschern, festen Katalysatoren, Salzen, starken Säuren mit kurzen Verweilzeiten, thermisch bei Temperaturen über 100°C umsetzt und

- c) das saure Kondensat und Vorkondensat oder das Zwischenkondensat gegebenenfalls zusammenmischt und gegebenenfalls nach Zugabe von Restformaldehyd, gegebenenfalls mehrstufig zu Methyldianilin sowie oligomerem Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen umlagert und nach dem Stand der Technik aufarbeitet.

Die Umsetzung von Anilin und Formaldehyd in Anwesenheit von starken Säuren wurde bereits ausführlich untersucht. Diese erfolgt in drei Stufen, wobei in Anwesenheit von starken Säuren die in der ersten Stufe entstandenen Verbindungen der Methyldianilin- bzw. Anhydroformaldehydanilinart (auch Vorkondensate genannt) sich sofort in sogenannte N-Phenylaminobenzylamine (ABA) umlagern.

Am Ende der Reaktion lagern sich obige Aminobenzylaniline in die entsprechenden MDA- und PMPPA-Verbindungen, wobei für die weitere Umsetzung mit Phosgen wichtig ist, dass diese vollständig ist: die Alkylengruppen müssen praktisch ausschliesslich mit den Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe verknüpft sein.

Technisch wird das gesamte Formaldehyd mit Anilin und Säurekatalysatoren in mehreren Temperaturstufen umgesetzt, wobei die erste im allgemeinen bei unter etwa 60°C erfolgt. Wegen grosser Exothermie gibt es verschiedene Verfahren zum Vermeiden von lokalen Ueberhitzungen (DP 16 43 363).

Es sind auch Verfahren bekannt, die durch Zugabe eines Teils Anilin in das mehr oder weniger gebildete ABA/MDA/PMPPA die Bildung von MDA begünstigen sollen (US P 3 367 969).

Weiter sind Verfahren bekannt, bei denen das gesamte Anilin und Formaldehyd ohne Säurekatalysatoren (nichtkatalytisch) zu sogenannten Vorkondensaten umgesetzt und gegebenenfalls nach

Abtrennung von Formaldehyd und Reaktionswasser mit Säuren, Säuresalzen und ähnlichen oder festen Katalysatoren (Kationenaustauscher, Tonerden u.ä.m.) über ABA direkt oder indirekt zu MDA/PMPPA-Gemischen umlagert. Die so erhaltenen Produkte unterscheiden sich von Produkten der Umsetzung in Anwesenheit von starken Säuren bezüglich der Isomerenverteilung des MDA und des Verhältnisses MDA zu PMPPA beträchtlich; ausserdem bereitet es Schwierigkeiten, nach diesem Verfahren Produkte zu erhalten, die von polymeren, sekundären Aminen frei sind (NMR-Analyse).

Es wurde nun gefunden, dass es möglich ist, die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd zu steuern, wenn man die Umsetzung in mindestens zwei Ströme aufteilt:

Einen Teil Anilin und Formaldehyd setzt man mit gegebenenfalls gesamter Menge Säurekatalysator in einer oder mehreren Stufen nach dem Stand der Technik zum sauren Kondensat um, das im wesentlichen aus ABA und/oder MDA/PMPPA besteht.

Unter Säurekatalysator versteht man wasserlösliche Säuren mit einem unter 2,5 liegenden pKA-Wert wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure, Bromwasserstoffe, Hydroxyäthansulfonsäure u.ä.

Beim Arbeiten mit Neutralisation des Katalysators (z.B. mit Salzsäure) wird diese in wässrige Lösung direkt oder als wässrige Lösung von Anilinhydrochlorid angewendet.

30

Beim Aufarbeiten der Reaktionsgemische durch Austausch mit Anilin (DOS 26 48 982) oder Extraktion mit hydrophoben Lösungsmitteln (DAS 22 38 920) erhält man den Säurekatalysator als wässrige Aminsalzlösung.

Das restliche Anilin und Formaldehyd kann nichtkatalytisch bei Temperaturen von 5-100°C, vorzugsweise 20-80°C, zum Vorkondensat umgesetzt werden. Dieses ist nach Abtrennung von Reaktionswasser und/oder Formaldehydwasser in Abhängig-

5 keit vom Molverhältnis Anilin/Formaldehyd eine mehr oder weniger viskose Flüssigkeit, die bei Temperaturen von unter 40°C zu Kristallbildung neigt. Das Vorkondensat kann als Emulsion (ohne Wasserabtrennung) oder nach einfacher Dekantierung des Wassers verarbeitet werden.

10

Dieses Vorkondensat wird auf verschiedene Weise zu Zwischenkondensat umgelagert:

Beim Arbeiten mit konzentrierten Säurekatalysatoren wie Salzsäure kann man das Vorkondensat bei Temperaturen von unter

15 60°C mit dem Rest des Säurekatalysators, einem Teil oder dem gesamten sauren Kondensat in praktisch beliebigem Verhältnis mischen, wobei keine oder nur fein dispergierte Feststoffe sich bilden. Dies ist von Bedeutung für die Produktqualität.

20

Das Arbeiten bei niedriger Temperatur liefert Produkte mit minimalem (unter 1%) N-Methylgehalt.

Beim Arbeiten mit verdünnten Salzlösungen erhält man homogene

25 Mischungen erst bei höheren Temperaturen (über 60°C). Unter diesen Bedingungen bilden sich aber höhere Mengen an N-Methylverbindungen. Dies kann vermieden werden, wenn man das Vorkondensat bei Temperaturen von unter 60°C mit relativ kleinen Mengen an Restkatalysator oder saurem Kondensat zu im wesentlichen ABA umlagert und erst dann bei Temperaturen von über

30 60°C mit dem Rest des sauren Kondensats zusammenmischt: man erhält homogene Lösungen und nach Endumlagerung Produkte, ohne dass übermässige Mengen an N-Methylverbindungen sich bilden.

Das restliche Anilin und Formaldehyd können auch direkt zu Zwischenkondensat umgesetzt werden. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen, z.B. kann Anilin und Formaldehyd in Anwesenheit von schwachen Säuren, sauren Ionenaustauschern, 5 basischen Salzen oder mit starken Säuren und kurzen Verweilzeiten, thermisch bei Temperaturen von über 100°C oder heterogen mit wässerigen Säuren umgesetzt werden.

Das Isomerenverhältnis in Zweikern (MDA) sowie das Verhältnis 10 von MDA zu PMPPA kann auf verschiedene Weise geregelt bzw. eingestellt werden:

- a) durch mengemässige Einstellung der Ströme;
- b) durch verschiedene Anilin/Formaldehyd Molverhältnisse in 15 den Strömen;
- c) durch die Säurekatalysatormenge im sauren Kondensat (Protonierungsgrad);
- d) durch die Katalysatormenge und Temperaturbedingungen bei der Herstellung von Zwischenkondensat;
- 20 e) durch Arbeiten mit mehr als zwei Strömen, und
- f) durch Bedingungen, unter denen die Ströme vor der Endumlagerung behandelt werden bzw. unter denen die Mischung verschiedener Ströme erfolgt.

25 Ueberraschenderweise wurde gefunden, dass das durch nichtkatalytische Umsetzung von Anilin und Formaldehyd hergestellte Vorkondensat bei Mischen mit saurem Kondensat sich ganz anders verhält als bei der Formaldehydzugabe nach dem Stand der Technik zu Anilinsalzlösungen, die ähnliche Protonierungs- 30 grade aufweisen.

Nach dem erfindergemässen Verfahren erhält man beim Mischen von saurem Kondensat mit Vorkondensat und einem Endprotonierungsgrad von unter 0,2 Mol Säure/pro Mol Anilin Lösungen 35 ohne nennenwerte Feststoffbildung bei Temperaturen von unter 55°C.

Von Bedeutung ist die Konzentration des Wassers in dem sauren Kondensat. Je höher die Wassermenge ist, umso höher ist die Temperatur, bei der das Zwischenkondensat sich homogen, praktisch feststofffrei, mit saurem Kondensat löst.

5

Die Tatsache, dass Polyamine aus Umsetzung in Anwesenheit von grossen Mengen an starken Säuren Produkte mit über 95% 4,4'-MDA in Zweikern und die Polyamine aus der Umlagerung der Vorkondensate in Abhängigkeit von Säurekatalysatoren nach ihrer Art und ihrer Menge (z.B. DOS 23 01 554) Polyamine mit einem hohen Gehalt an 2,4'-MDA liefern, erlaubt durch das erfindungsgemässe Verfahren die Produktzusammensetzung zu steuern und die dazu notwendige Katalysatormenge im Vergleich zum Stand der Technik erheblich zu reduzieren.

15

Bei Herstellung von Methylenbrücken aufweisende Polyarylamine, die beträchtliche Mengen an Tri-, Tetra- und höheren Polyarylaminen (PMPPA) enthalten, können erhalten werden, wenn man insbesondere niedere Anilin/Formaldehyd-Molverhältnisse, wie z.B. bis unter 1,4 Mol Anilin/pro Mol Formaldehyd, umsetzt.

20

Die Herstellung von sauren Kondensaten mit obigem Anilin/Formaldehyd-Molverhältnis bereitet Schwierigkeiten, da unter den notwendigen Reaktionsbedingungen (Temperatur unter 70°C) die Kondensation zur Bildung von festen Stoffen bzw. Ausscheidungen führt, die ausser negativer Beeinflussung der Qualität auch Betriebsschwierigkeiten bereiten (z.B. Verstopfung von Leitungen, Armaturen u.ä.).

30

Auch die Herstellung von sogenanntem Vorkondensat durch nichtkatalytische Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd geht glatt im Bereich von bis zu 2 Mol Anilin/pro 1 Mol Formaldehyd. Wenn man Umsetzungen von unter 2 Mol Anilin/pro 1 Mol Formaldehyd durchführt, so erhält man Feststoffgehalte

35

Schwierigkeiten beim Abscheiden von Wasser.

Es wurde nun gefunden, dass es möglich und vorteilhaft ist, einen Teil des Formaldehyds zum Zwischenkondensat zu geben.

- 5 Die Zugabe kann auch während der Herstellung von Zwischenkondensat erfolgen. Das so nachbehandelte Zwischenkondensat wird dann, gegebenenfalls mehrstufig, bei höheren Temperaturen zu Methylendianilin und Methylenbrücken aufweisenden Tri- und höheren Polyarylaminen umgelagert.

10

Durch diese Arbeitsweise ist es möglich, Produkte mit extrem hohem Anteil am PMPPA (etwa 50%) herzustellen.

- 15 Es ist selbstverständlich möglich, auch die Zugabe von Formaldehyd in mehreren Stufen zu machen, indem man das Zwischenkondensat mehrstufig herstellt und abwechselnd Vorkondensat und Formaldehyd zu saurem Kondensat zugibt.

- 20 Das Gesamtmolverhältnis von Anilin und Formaldehyd liegt im allgemeinen in dem Bereich von 1,3:1 - 15:1, vorzugsweise 1,4:1 - 10:1 Mol Anilin pro Mol Formaldehyd.

- 25 Die Verteilung des Gesamtformaldehyds auf die Herstellung von saurem Kondensat, Vorkondensat und Zugabe zu Zwischenkondensat (Restzugabe Formaldehyd) kann auch weitgehend variiert werden:

- | | | | | | |
|----|-----------------|-----------|--------------|-----------|--------------------------------|
| | Säurekondensat: | 0,05:0,7 | vorzugsweise | 0,2 :0,5 | Mol Formaldehyd pro Mol Anilin |
| 35 | Vorkondensat: | 0,10:0,50 | "- | 0,15:0,49 | "- |
| | Restzugabe: | 0,01:0,40 | "- | 0,05:0,30 | "- |

Die Restzugabe sollte bei Temperaturen von unter 70°C, vorzugsweise unter 60°C, erfolgen.

Die Reaktionszeiten und Temperaturen der Restzugabe bzw. Nachreaktion sind von der Menge des Formaldehyds und der Temperatur direkt abhängig: höhere Temperaturen sind verantwortlich für die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten (N-Methylverbindungen).

Das Gesamtmolverhältnis von Anilin und Formaldehyd liegt im allgemeinen bei 1,5:1 bis 15:1, vorzugsweise 2:1 bis 10:1.

10 Die Verteilung der Ströme kann bei 1:20 bis 20:1 liegen.

Das Anilin/Formaldehyd Molverhältnis kann in den Strömen gleich wie im gesamten Prozess oder auch verschieden sein. Auch dadurch kann die Zusammensetzung der gewünschten Produkte beeinflusst werden.

Das Volumenverhältnis Anilin/Formaldehyd/Säure zu Wasser bei Herstellung von saurem Kondensat liegt im allgemeinen bei 5:1 bis 1:10. Dieser Parameter hat auch Einfluss auf die Produktqualität.

Eine Illustration der Durchführung des erfindergemässen Verfahrens zeigen nachstehende Figuren:

25 Die Anlage besteht aus zwei Strängen: der eine Stranz zur Umsetzung von Anilin und Formaldehyd nicht-katalytisch zu Vorkondensat und der zweite zur Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd mit Säurekatalysator zu saurem Kondensat sowie Umsetzung des Vorkondensates zu Zwischenkondensat und anschließende Vermischung der Ströme und/oder Endumlagerung zu MDA/PMPPA. Weiter enthält die Anlage eine Leitung für die Zugabe von Rest-Formaldehyd zum Zwischenkondensat.

Fig. 1

Die Arbeitsweise in den Strängen erfolgt in folgender Art:

Strang 1

- 5 Gemessene Ströme in Anilin und Formaldehyd werden in VR nicht-katalytisch umgesetzt und dann in den Abscheider S geleitet, wo diese in organische und wässrige Phasen sich trennen.

10 Strang 2

- Ein gemessener Strom von wässriger Anilin-Salz-Lösung, hergestellt aus Anilin und Säure im Falle von Arbeiten mit Neutralisation bzw. als Lösung erhalten aus der Aufarbeitung der Produkte nach den Verfahren mit Austausch gegen Anilin
15 bzw. Extraktion mit hydrophoben Lösungsmitteln sowie Formaldehyd werden in Reaktionszone R 1 zum sauren Kondensat und anschliessend in der Reaktionszone R 2 mit dem Vorkondensat aus dem Abscheider S zu Zwischenkondensat umgesetzt. Anschliessend geht die Lösung in die Reaktionszone R 3 und/oder
20 Reaktionszone R 4 zu ein- oder mehrstufiger Umlagerung zu gewünschten Produkten.

- Beim Arbeiten mit Zugabe von Restformaldehyd wird dieses in z.B. Reaktionszone R 3 zudosiert und dann in dieser und weiteren Reaktionszonen zu gewünschten Produkten umgelagert.
25

Aus der Reaktionszone R 4 geht die umgelagerte Produktlösung zur weiteren Aufarbeitung nach dem Stand der Technik.

30 Fig. 2

- Hier wird das Vorkondensat mit einem Teil des Säurekatalysators in der Reaktionszone R 2 zu Zwischenkondensat umgesetzt und erst dann in der Reaktionszone R 3 mit dem sauren Kondensat aus der Reaktionszone R 1 gemischt. Anschliessend wird
35

diese Lösung in der Reaktionszone R 4 zu MDA/PMPPA umgelagert und wie üblich aufgearbeitet.

Fig. 3

- 5
- Zum Unterschied zur Arbeitsweise Fig. 2 erfolgt die Umsetzung des Vorkondensats zu Zwischenkondensat mit Teilstrom des sauren Kondensats aus R 1, und erst dann wird dieses Produkt mit dem Rest des sauren Kondensats aus R 1 in der Reaktionszone
- 10 R 3 vermischt bzw. umgesetzt und gegebenenfalls erst in der Reaktionszone R 4 zu gewünschten Produkten umgelagert.

Fig. 4

- 15 Hier wird gearbeitet mit Neutralisation des Katalysators, d.h. dass freie Säure als Ausgangsprodukt benützt wird. Ein grosser Teil dieser Säure wird in Form von Anilinsalzlösungen zur Herstellung von saurem Kondensat in der Reaktionszone R 2 zu Zwischenkondensat verwendet. Die Produkte aus den
- 20 Reaktionszonen R 1 und R 2 werden dann in der Reaktionszone R 3 miteinander vermischt und in dieser bzw. Reaktionszone R 4 zu MDA/PMPPA umgelagert.

- Die Temperaturen in den Reaktionszonen bzw. Abscheidern werden vorzugsweise wie folgt eingestellt:
- 25

- Reaktionszone V R 20 - 80°C , Abscheider S 50 - 80°C
Reaktionszone R 1 20 - 80°C
Reaktionszone R 2 30 - 100°C
30 Reaktionszone R 3 30 - 80°C
Reaktionszone R 4 80 - 150°C .

- Die Reaktionszonen können als Rührkessel, Rührkaskade, Strömungsrohre, Kolonnen, gepackte Säulen und ähnlich ausgeführt
- 35 werden.

Die Ausführung der Vorrichtungen kann selbstverständlich unabhängig von den Zeichnungen diskontinuierlich, halbkontinuierlich und ähnlich sein.

ELPROCHINE AG

Handwritten signature

Beispiele 1 - 4

Es werden vier Parallelversuche des erfindergemässen Verfahrens mit Salzsäure-Katalysator durchgeführt.

5

Saure Kondensat-Herstellung

Zu einer Lösung von 300 g Salzsäure 31 Gew.-% (2,58 Mol) und 279 g Anilin (3 Mol) werden unter kräftiger Rührung und etwa 10 40°C 109,5 g 37 Gew.-%iges Formaldehyd (1,35 Mol) innerhalb von etwa 20 Min. zugegeben. Anschliessend wird 30 Min. bei 50°C gehalten und dann laut Tabelle I in vier Mischgefässe verteilt. Der Ansatz entspricht einem Molverhältnis von Anilin/Formaldehyd/Salzsäure wie 1:0,45:0,88.

15

Vorkondensat-Herstellung

558 g Anilin (6 Mol) werden in einem Rührgefäss vorgelegt. Dazu gibt man bei etwa 40°C 219 g 37 Gew.-% Formaldehyd (2,7 20 Mol) innerhalb von etwa 40 Min., ohne dass die Temperatur 50°C übersteigt. Anschliessend wird unter Rühren noch eine Stunde bei 50°C gehalten und dann abgestellt. Nach etwa 10 Min. bildet sich eine organische und wässrige Phase. Die untere Phase ist das Vorkondensat, und dieses wird laut Ta- 25 belle I zum sauren Kondensat zugegeben.

Das nach der Zugabe gebildete homogene Produkt wird anschliessend eine Stunde bei 60°C, eine Stunde bei 80°C und zwei Stunden bei 103°C gehalten.

30

Die Analyse erfolgt mit GLC und SE-30 als stationäre Phase auf Chromosorb und 4,4'-Methylen-bis N,N-Dimethylanilin als interner Standard zur Bestimmung des Diamingehaltes analysiert.

TABELLE I

Versuch N	1	2	3	4
Saures Kondensat Mol A/F/S	1:0,45:0,88	1:0,45:0,88	1:0,45:0,88	1:0,45:0,88
Vorkondensat Mol A/F	1:0,45 -	2:0,9 -	3:1,35 -	4:1,80 -
Summe Mol A/F/S	2:0,90:0,88	3:1,35:0,88	4:1,80:0,88	5:2,25:0,88
Endprodukt Mol A/F/S	1:0,45:0,44	1:0,45:0,30	1:0,45:0,22	1:0,45:0,18
2,2- MDA Gew. & nicht korrigiert	0,05	0,12	0,24	0,35
2,4- MDA	4,1	6,48	6,74	7,8
4,4- MDA	95,5	93,0	92,6	91,5
N-Methyl.MDA	0,35	0,40	0,42	0,35
Diamin Gew. & nicht korrigiert	72	71	70	69
Mol Säure/Mol FMA	1,0:1	0,66:1	0,49:1	0,40:1

Beispiele 5 - 8

Es werden vier Parallelversuche mit Methansulfonsäure als Katalysator durchgeführt.

5

Saure Kondensat-Herstellung

708,75 g 40%ige Anilin-MethansulfonatLösung in Wasser enthalten 1,5 Mol Anilin und 1,5 Mol Methansulfonsäure, werden
10 mit 54,7 g 37 Gew.%igem Formaldehyd (0,675 Mol) bei etwa 45°C umgesetzt und dann eine Stunde bei 50°C gehalten. Der Ansatz entspricht einem Anilin/Formaldehyd/Methansulfonsäure-verhältnis wie 1:0,45:1,0.

15 Anschliessend wird das saure Kondensat in vier geheizte Rührgefässe laut Tabelle II verteilt und auf 90°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wird das Zwischenkondensat laut Tabelle zu den sauren Kondensaten zugegeben, wobei diese sich sofort homogen auflösen. Dann wird bei 90°C eine Stunde
20 und bei 103°C zwei Stunden gehalten.

Vorkondensat-Herstellung

Die Herstellung des Vorkondensates erfolgt wie in Beispiel 1-4.

25

Zwischenkondensat-Herstellung

Das Vorkondensat wird bei etwa 40-45°C mit 0,015 Mol 40%ige Anilin-MethansulfonatLösung in Wasser (Säurekatalysator) pro
30 Mol Vorkondensat versetzt und eine Stunde bei etwa 50°C gehalten. Dann wird das Zwischenkondensat, wie bereits oben erwähnt, laut Tabelle zum sauren Kondensat bei 90°C zugegeben.

Das Produkt wird untersucht, wie das in Beispielen 1-4 beschrieben ist. Die Resultate sind aus der Tabelle II ersichtlich.
35

TABELLE II

Versuch N	5	6	7	8
Saures Kondensat Mol A/F/S	3:1,35:3	2:0,98:2	1:0,45:1	1:0,45:1
Zwischenkondensat " A/F/S	1:0,45:0,015	1:0,45:0,015	1:0,45:0,015	2:0,9 :0,03
Summe	4:1,80:3,015	3:1,35:2,015	2:0,9 :1,015	3:1,35:1,03
Endprodukt	1:0,45:0,75	1:0,45:0,67	1:0,45:0,50	1:0,45:0,34
2,2'- MDA Gew.% nicht korrigiert	0,1	0,1	0,15	0,30
2,4'- MDA	2,0	3,75	4,95	5,95
4,4'- MDA	97,3	95,6	94,5	93,5
N-Methyl MDA	0,6	0,55	0,4	0,25
Diamin MDA	71,0	68,0	66,0	63,0
Mol Säure/Mol FMA	1,66:1	1,49:1	1,11:1	0,75:1

Beispiele 9 - 12

Es werden vier Parallelversuche des erfindergemässen Verfahrens mit Salzsäure-Katalysator durchgeführt.

5

Saure Kondensat-Herstellung

Zu einer Lösung von 309 g Salzsäure 28 Gew.% (2,41 Mol) und 256 g Anilin (2,76 Mol) werden unter kräftiger Rührung und
10 etwa 40°C 118,0 g 31,5 Gew.%iges Formaldehyd (1,24 Mol) innerhalb von etwa 20 Min. zugegeben. Anschliessend wird 30 Min. bei 50°C gehalten und dann laut Tabelle III in vier Mischgefässe verteilt. Der Ansatz entspricht einem Molverhältnis von Anilin/Formaldehyd/Salzsäure wie 1:0,45:0,88.

15

Vorkondensat-Herstellung

409,2 g Anilin (4,4 Mol) werden in einem Rührgefäss vorgelegt. Dazu gibt man bei etwa 40°C 189 g 31,5 Gew.%iges Formaldehyd (1,98 Mol) innerhalb von etwa 40 Min., ohne dass
20 die Temperatur 50°C übersteigt. Anschliessend wird unter Rühren noch 30 Min. bei etwa 40°C gehalten und dann auf 60°C erhitzt werden und nach etwa 10 Min. abgestellt. Es bilden sich eine organische und eine wässrige Phase. Die untere
25 Phase ist das Vorkondensat, und dieses wird laut Tabelle III zum sauren Kondensat zugegeben und etwa 15 Min. bei 50°C gehalten.

Anschliessend wird laut Tabelle III Restformaldehyd bei 50°C während etwa 10 Min. zugegeben.

30 Das nach der Zugabe gebildete Produkt wird dann eine Stunde bei 60°C, eine Stunde bei 80°C und zwei Stunden bei 103°C gehalten.

Die Analyse erfolgt mit GLC und SE-30 als stationäre Phase
35 auf Chromosorb und 4,4'-Methylen- bis N,N-Dimethylanilin als interner Standard zur Bestimmung des Diamingehaltes.

TABELLE III

Versuch Nr.	9	10	11	12
Saures Kondensat Mol A/F/S	1:O,45:O,88	1:O,45:O,88	1:O,45:O,88	1:O,45:O,88
Vorkondensat Mol A/F	1:O,45 -	1:O,45 -	1:O,45 -	1:O,45 -
Summe Mol A/F/S	2:O,90:O,88	1:O,90:O,88	1:O,90:O,88	1:O,90:O,88
Zwischenkondensat Mol A/F/S	1:O,45:O,44	1:O,45:O,44	1:O,45:O,44	1:O,45:O,44
Restzugabe FMA Mol	-	O,05	O,10	O,15
Endprodukt Mol A/F/S	1:O,45:O,44	1:O,50:O,44	1:O,55:O,44	1:O,60:O,44
2,2-MDA Gew. %	-	-	-	-
2,4-MDA	3,7	3,1	2,4	2,2
4,4-MDA	96,3	96,9	97,6	98,1
N-Methyl-MDA	0,5	0,5	0,5	0,5
Diamin Gew. %	69,0	65,2	57,8	50,0
Polyamin Gew. % (3-Kern und höher)	31,0	34,8	42,2	50,0

Beispiele 13 - 16

Es werden vier Parallelversuche des erfindergemässen Verfahrens mit Salzsäure-Katalysator durchgeführt.

5

Saure Kondensat-Herstellung

Zu einer Lösung von 103 g Salzsäure 31,5 Gew. % (0,9 Mol) und 93 g Anilin (1 Mol) werden unter kräftiger Rührung und etwa 10 40°C 43 g 31,5 Gew. %iges Formaldehyd (0,45 Mol) innerhalb von etwa 20 Min. zugegeben. Anschliessend wird 30 Min. bei 50°C gehalten und dann laut Tabelle II in vier Mischgefässe verteilt. Der Ansatz entspricht einem Molverhältnis von Anilin/Formaldehyd/Salzsäure wie 1:0,45:0,9).

15

Vorkondensat-Herstellung

409,2 g Anilin (4,4 Mol) werden in einem Rührgefäss vorgelegt. Dazu gibt man bei etwa 40°C 189 g 31,5 Gew. %iges Formaldehyd (1,98 Mol) innerhalb von etwa 40 Min., ohne dass die 20 Temperatur 50°C übersteigt. Anschliessend wird unter Rühren noch 30 Min. bei 40°C gehalten und dann auf 60°C erhitzt und nach etwa 10 Min. abgestellt. Es bilden sich eine organische und eine wässrige Phase. Die untere Phase ist das Vorkondensat, und dieses wird laut Tabelle IV zum sauren Kondensat zugegeben und etwa 15 Min. bei 50°C gehalten. 25

Anschliessend wird laut Tabelle II Restformaldehyd bei 50°C während etwa 10 Min. zugegeben.

Das nach der Zugabe gebildete Produkt wird dann eine Stunde 30 bei 60°C, eine Stunde bei 80°C und zwei Stunden bei 103°C gehalten.

Die Analyse erfolgt mit GLC und SE-30 als stationäre Phase auf Chromosorb und 4,4'-Methylen- bis N,N-Dimethylanilin als 35 interner Standard zur Bestimmung des Diamingehaltes.

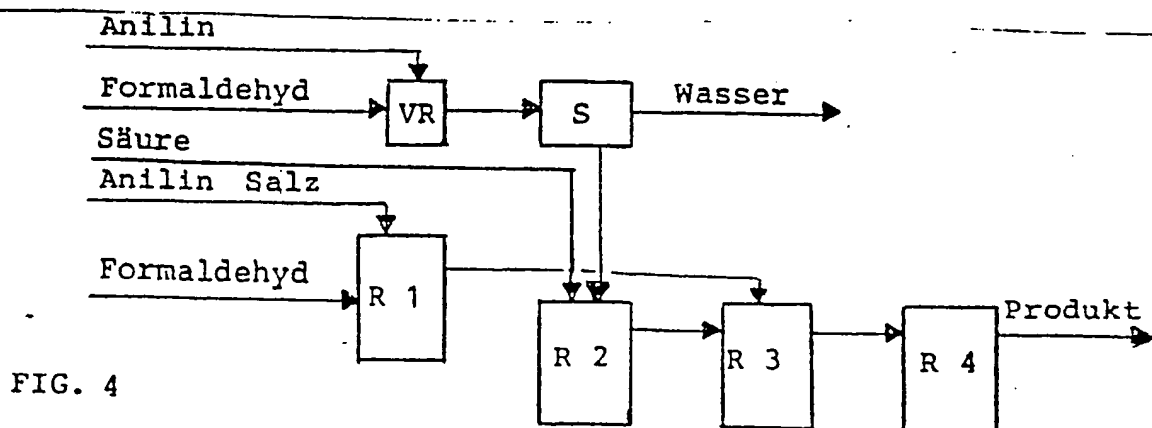
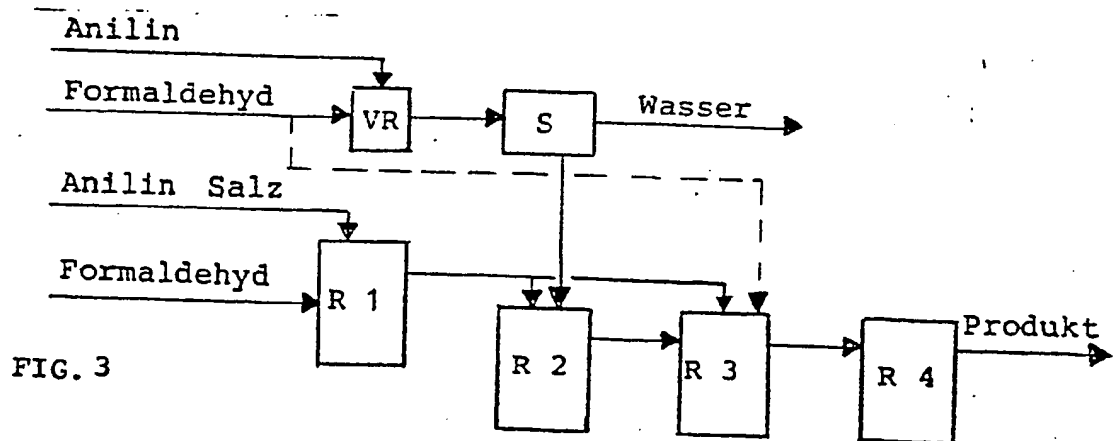
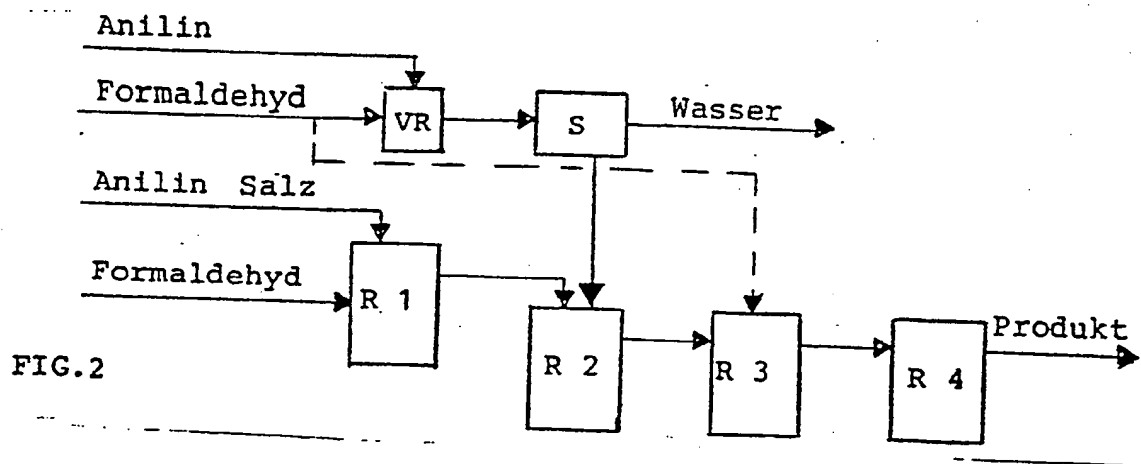
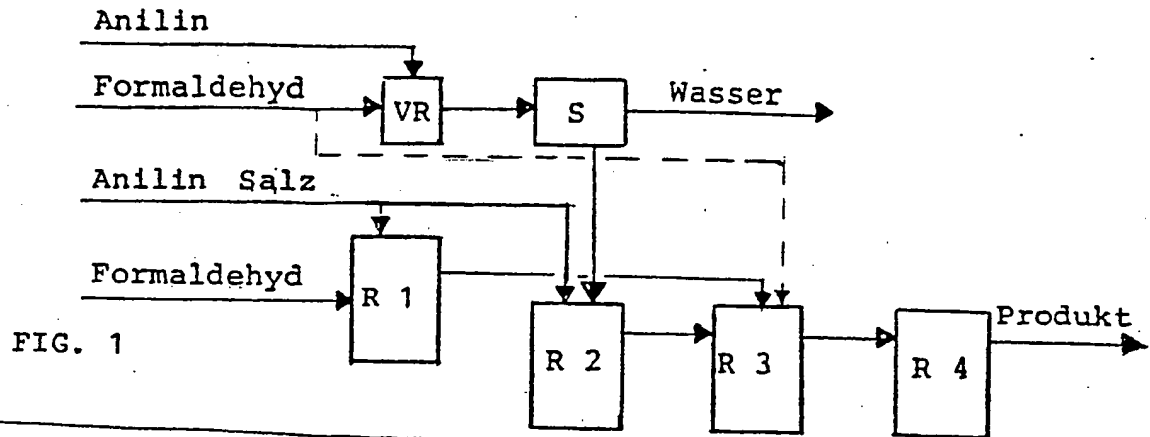
TABELLE IV

Versuch Nr.	13	14	15	16
Saures Kondensat Mol A/F/S	1:0,45:0,90	1:0,45:0,90	1:0,45:0,90	1:0,45:0,90
Vorkondensat Mol A/F	5:2,25 -	5:2,25 -	5:2,25 -	5:2,25 -
Summe Mol A/F/S	6:2,70:0,90	6:2,70:0,90	6:2,70:0,90	6:2,70:0,90
Zwischenkondensat Mol A/F/S	1:0,45:0,15	1:0,45:0,15	1:0,45:0,15	1:0,45:0,15
Restzugabe FMA Mol	-	0,05	0,10	0,15
Endprodukt Mol A/F/S	1:0,45:0,15	1:0,50:0,15	1:0,55:0,15	1:0,60:0,15
2,2-MDA Gew. & nicht korrigiert	0,5	0,5	0,5	0,5
2,4-MDA	8,6	6,1	7,3	7,1
4,4-MDA	91,4	91,9	92,7	92,8
N-Methyl.MDA	0,5	0,5	0,5	0,5
Diamin Gew. & nicht korrigiert	68,3	62,7	56,1	52,0
Polyamin Gew. & (3-Kern und höher)	31,7	37,3	43,9	48

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus Methyldianilin sowie Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd in Gegenwart eines Säurekatalysators mit steuerbarem Gehalt an 2,4'-Methyldianilin im Zweikern und steuerbarem Gehalt an Methyldianilin im Gesamtgemisch und/oder reduzierter Säurekatalysator-Menge, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von mindestens zwei Strömen durchführt:
 - a. Einen Teil Formaldehyd und Anilin in Anwesenheit von gegebenenfalls gesamtem Säurekatalysator zu saurem Kondensat, im wesentlichen bestehend aus Aminobenzylamin und/oder Methyldianilin und oligomeren Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen umsetzt,
 - b. das restliche Anilin und Teil oder das gesamte restliche Formaldehyd entweder nicht-katalytisch zu sogenanntem Vorkondensat umsetzt, gegebenenfalls das Formaldehyd und Reaktionswasser abtrennt und gegebenenfalls mit dem Rest des Säurekatalysators, einen Teil oder das gesamte saure Kondensat zum Zwischenkondensat umlagert oder katalytisch direkt zum Zwischenkondensat in Anwesenheit von schwachen Säuren, Kohlensäure, sauren Ionenaustauschern, festen Katalysatoren, Salzen, starken Säuren mit kurzen Verweilzeiten, thermisch bei Temperaturen von über 100°C u.ä. umsetzt und
 - c. das saure Kondensat und Vorkondensat oder das Zwischenkondensat, gegebenenfalls zusammenmischt und gegebenenfalls nach Zugabe von Restformaldehyd gegebenenfalls mehrstufig zu Methyldianilin, sowie oligomerem Polymethylen, Polyphenylen-Polyaminen umlagert und nach dem Stand der Technik aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit verschiedenen Molverhältnissen Anilin zu Formaldehyd in den Strömen arbeitet,

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis zwischen saurem Kondensat und Vorkondensat von 0,001:25 bis 10:0,1 beträgt,
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis zwischen saurem Kondensat und Zwischenkondensat 0,001:25 bis 10:0,1 beträgt,
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß Vorkondensat zu Zwischenkondensat mit 0,001 - 0,3 Mol Säurekatalysator bzw. Salzlösung umgelagert wird,
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlagerung des Vorkondensats zum Zwischenkondensat mit 0,001 - 0,5 vorzugsweise 0,01 - 0,1 Mol saurem Kondensat erfolgt,
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restformaldehydmenge-Zugabe in mehreren Teilen abwechselnd mit Vorkondensat zugibt,
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restformaldehyd Zugabe bei Temperaturen von unter 60°C durchführt,
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung insgesamt bis in vier Stufen durchführt, wobei die Reaktionstemperatur in der ersten Stufe 20 bis 60°C, in der zweiten Stufe 50 - 70°C, in der dritten Stufe 60 - 90°C und in der vierten Stufe 90 - 125°C und die Verweilzeit in jeder Stufe von 0,1 bis 2 Stunden beträgt.



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 109 931
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83810491.7

(51) Int. Cl.³: C 07 C 85/24
C 07 C 87/50

(22) Anmeldetag: 24.10.83

(30) Priorität: 25.10.82 CH 6188/82
14.03.83 CH 1368/83

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.84 Patentblatt 84/22

(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 03.10.84

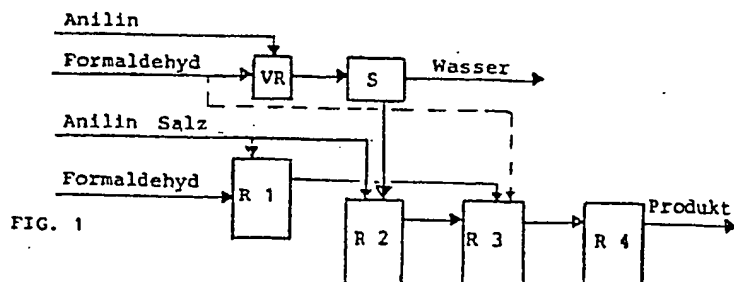
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: ELPROCHINE AG
Hochstrasse 28
CH-8044 Zürich(CH)

(72) Erfinder: Biller, Efim
Hochstrasse 28
CH-8044 Zürich(CH)

(54) Verfahren zur Herstellung von Methylenbrücken aufweisenden Polyarylaminen.

(57) Die Herstellung von Gemischen aus Methyldianilin und oligomeren Polymethylen-Polyphenylen-Polyaminen aus Anilin und Formaldehyd in Anwesenheit von Säurekatalysatoren mit steuerbarem Gehalt an Isomeren in Zweikern und an Methyldianilin in Gesamtgemisch und/oder reduzierter Säurekatalysatormenge erfolgt durch Aufteilung der Umsetzung in mindestens zwei Ströme: der eine katalytisch, der andere nicht-katalytisch, die anschließend gegebenenfalls nach Zwischenumlagerung und gegebenenfalls nach weiterer Formaldehyd-Zugabe gemeinsam in einer oder mehreren Stufen zu gewünschten Produkten umgelagert werden.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0109931

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0491

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	DE-A-2 426 116 (BILLER) * Ansprüche; Seiten 3-6, 10; Beispiele *	1-9	C 07 C 85/24 C 07 C 87/50
A	FR-A-2 140 224 (FARBENFABRIKEN BAYER) * Seite 6, Zeilen 16-30 *	1-9	
A	GB-A-1 287 141 (I.C.I.) * Ansprüche *		
A	DE-A-1 937 685 (THE UPJOHN COMPANY) * Anspruch 1 *	1-9	
A	FR-A-2 371 417 (MOBAY CHEMICAL CORP.) * Ansprüche *	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 07 C 85/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-06-1984	Prüfer PAUWELS G.R.A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			